

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—48682

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 23 G 5/00  
B 08 B 3/08

識別記号

庁内整理番号  
7011—4K  
6420—3B

⑭ 公開 昭和58年(1983)3月22日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 洗浄方法

⑯ 特 願 昭56—147624

⑰ 出 願 昭56(1981)9月17日

⑱ 発 明 者 小寺宏一

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑲ 発 明 者 箱田修三

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地

㉑ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外 1 名

明 細 書

1

1、発明の名称

洗浄方法

2、特許請求の範囲

(1) 洗浄溶液に粒径が50 nm 以下の二酸化ケイ素微粒子を懸濁させた溶液中で被洗浄物を超音波洗浄することを特徴とする洗浄方法。

(2) 洗浄溶液がアセトン、トリクレン等の有機溶剤であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の洗浄方法。

(3) 洗浄溶液が発煙硝酸あるいは発煙硫酸であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の洗浄方法。

3、発明の詳細な説明

本発明は、洗浄溶液に二酸化ケイ素微粒子( $\text{SiO}_2$ )を懸濁させた溶液中で被洗浄物を超音波洗浄することによって、従来洗浄法で除去し得なかった汚染を除去する洗浄方法を提供するものである。

汚れの被洗浄物への付着形態は次の4つに分類することができる。

2

(1) 分子間吸引力

(2) 静電気による付着

(3) 化学結合

(4) 被洗浄物内部への拡散

(1)、(2)については、汚れを構成する物質と被洗浄物間の吸引力を破ってやればよいわけで、例えば有機溶剤中に浸漬させて超音波洗浄したり、煮沸することによって汚れを除去することができる。ところが、(3)、(4)に関しては化学的な付着であり、また、汚れを構成する物質と被洗浄物の化学反応部分あるいは汚れを構成する物質の拡散層が被洗浄物の内部に入り込んでいるため、前述の洗浄法でこれらの汚れを除去することは困難であった。

特に、薄膜磁気ヘッド用基板や半導体用基板のように表面が鏡面状態に仕上げられたものでは、汚れを構成する物質が内部へ拡散しやすくなっているため、最終ポリシングに使用する研磨剤や接着剤等に基づく汚れがあった場合、従来の洗浄法では完全に洗浄することができなかった。このように汚れはヘッド特性やデバイス特性を大きく劣

下させるため極めて有害なものであるといえる<sup>3</sup>。

薄膜磁気ヘッドの場合、表面が2 nm 以下の表面粗さに仕上げられた単結晶あるいは多結晶フェライト基板上に二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )等の絶縁膜を堆積させて基板との絶縁性を確保した後、磁性体層、導電体層、絶縁体層等を積層して磁気ヘッドを構成している。この鏡面状態に仕上げられた基板表面上に拡散によって固着された汚れがある場合、この上に絶縁膜(例えば二酸化ケイ素 $\text{SiO}_2$ 等)を堆積させても、汚染箇所の絶縁性は他の箇所に比べてかなり低くなり、特性の劣化を招く結果となる。また、汚染箇所では絶縁膜との付着性が弱いので絶縁膜が基板から剥離しやすくなっており、薄膜磁気ヘッド用の基板としての使用に耐えない。このことは半導体用の基板に関しても同様である。

このため、汚れが固着され、従来の洗浄法でこれらの汚れを除去し得ない基板等を再び活用するためには次の2つの方法を採用することが現状として必要であった。まず第1に、被洗浄物の表面を再びポリッシングして汚染層を機械的に除去してしま

う方法、第2に、被洗浄物と化学的に反応する溶液をエッチング液として、汚染層を化学的にエッチング除去してしまう方法である。ところが第1の機械的除去法では、荒研摩、中研摩、仕上げポリッシングと多く工程を経なくてはならず、多大の時間を要するほか、加工しろを多く見ておかななくてはならず、基板等の厚さの大幅な減少を招く問題点がある。また第2の化学的除去法においては、処理前の基板等の表面粗さが、処理後において荒くなるため、表面の鏡面性を利用する基板等ではこの方法を採用することは危険であった。第1図、第2図はこの一例を示したものであり、表面をポリッシングして鏡面状態とした単結晶フェライト基板の表面プロフィール(第1図)と、この基板を塩酸(20 wt% 80℃)で10分間、エッチング処理した後の表面プロフィール(第2図)を対比させて示しており、表面粗さが処理後において大幅に大きくなっていることがわかる。

本発明は、このような従来の洗浄法で除去し得なかった汚れを被洗浄物の表面粗さを変えること

なく、かつ容易に取り除く洗浄方法を提供するものである<sup>5</sup>。

本発明の特徴は、洗浄溶液に、粒径が50 nm 以下の二酸化ケイ素微粒子( $\text{SiO}_2$ )を懸濁させた溶液中で被洗浄物を超音波洗浄する点にあり、これにより、大幅な洗浄効果の改善が図られた。

洗浄溶液中の二酸化ケイ素微粒子( $\text{SiO}_2$ )に超音波振動を与えると、微粒子は運動エネルギーを持ち、被洗浄物の表面に微粒子が衝突することになる。この微粒子の持つ運動エネルギーによって被洗浄物表面の極近傍の原子の結合を打ち破り、汚染層ととも表面層の原子を除去するのが本洗浄法の原理である。しかし、被洗浄物の表面性(例えば結晶性や表面粗さ等)に何らのダメージを与えることなく目的を達するためには、一つの微粒子の持つ運動エネルギーを、被洗浄物の表面の数原子層のみの結合を打ち破るだけのものに制限することが必要であり、微粒子の粒径を極力小さくすることがこのために要求される。

第3図は、種々の粒径を持つ二酸化ケイ素 $\text{SiO}_2$

をアセトン中に同一の重量% (4重量%) で懸濁させた溶液中で表面が2 nm の表面粗さに仕上げられた単結晶フェライト基板を10分間超音波洗浄することによって表面粗さがどのように変化するかを求めたものである。粒径が40~50 nm 以下の微粒子では、洗浄前の表面粗さ(2 nm)とほぼ同程度の表面粗さを呈しているのに対し、粒径が大きくなると、洗浄後の表面粗さは大きくなっていることがわかる。

第4図は、種々の粒径を持つ二酸化ケイ素 $\text{SiO}_2$ をアセトン中に同一の重量% (4重量%) で懸濁させた溶液中で単結晶フェライトを超音波洗浄したときの表面の除去速度を測定したものであり、40~50 nm の粒径を境にして、粒径が小さくなっても、あるいは大きくなっても除去速度が増加している。

第3図、第4図より、粒径が小さな微粒子ほど被洗浄物の表面性を損なうことなく表面を微小除去することができ、また作用微粒子の増加により高い除去速度が得られる。これに対し、粒子が

40~60 nm より大きくなると、除去速度の増加が得られるが一粒子の持つ運動エネルギーが大きくなり、被洗浄物の表面内部にダメージを与えるほか、洗浄後の表面粗さも大きくなり、表面性を損なう結果となる。以上より、本洗浄に用いる微粒子としては60 nm 以下の粒径のものが適当であることが立証されたが、その中でも30 nm 以下の粒径の微粒子を用いるとより有効であることがわかる。

被洗浄物の表面に汚染拡散層がある場合、この拡散層の原子密度および原子構成は、非拡散層のそれと若干異なっている。このため微粒子の超音波振動の衝突で被洗浄物の表面を微小除去する場合、拡散層と非汚染層で若干除去速度に差が出る結果となり、そこに微小な表面段差が生じる。通常、拡散層において、拡散物質（例えば油脂、樹脂等）は原子オーダーの微小除去をさまたげる傾向にあるため、除去速度が若干遅くなっていた。そこで汚染層と非汚染層で平均的な除去速度を得るため、被洗浄物の最表面に出てきた汚染拡散物質

を順次、溶解除去してやる必要があり、二酸化ケイ素微粒子を懸濁させる溶質をアセトン・トリクレン等の有機溶剤とするのはこのためである。すなわち、二酸化ケイ素微粒子の超音波振動に基づく被洗浄物への衝突で、数原子層の原子の結合を破って表面を微小除去し、その際に最表面に出てきた汚染拡散物質を洗浄用有機溶剤で順次、溶解除去する。このサイクルを繰り返すことによって汚染拡散層と非汚染層を同じ速度で微小除去することができることになる。

フェライト等より構成されている薄膜磁気ヘッド基板ではアセトン・トリクレン等の有機溶剤に二酸化ケイ素微粒子を懸濁させた溶液中で超音波洗浄することにより、基板表面に拡散した汚染物質の完全な除去が可能となる。また単結晶シリコンより構成された半導体基板においても、薄膜磁気ヘッド基板同様、有機溶剤を溶質としても目的を達することができるが、シリコンが耐薬品性に優れている物質であることから発煙硝酸、発煙硫酸等を溶質としても、高分子物質等の汚染を手軽

(約2分程度)に除去することができる。

なお、本発明において洗浄溶液に懸濁させる微粒子を二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )に限定しているが、これは次の理由によるものである。二酸化ケイ素は化学的に非常に安定な物質であり、ほとんどの酸やアルカリに対して反応しない(例外としてフッ酸系溶液およびフッ硝酸系溶液に対して反応する)。これに対し、酸化マグネシウム  $\text{MgO}$  やベンガラ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を本洗浄における微粒子として使用する場合、微粒子を懸濁させる溶質に塩酸や硝酸を用いると、両者の間で化学反応が起こる。このため微粒子が溶質に溶解してしまい、目的の達成が不可能となる。

また二酸化ケイ素は機械的に強固な物質のため粒径が数 nm の超微粒子になっても機械的特性が保持されている。このため超音波洗浄の最中に粉砕する恐れが全くなく、経時的にも有効な洗浄効果が得られる特徴を持つ。

以下に本発明の洗浄方法を具体的に説明する。

第5図は、表面が2 nm の表面粗さに仕上げら

れた単結晶フェライト基板(薄膜磁気ヘッド用)の表面プロファイルを測定した結果であり、測定紙中央付近に汚れに基づく突起箇所(A)がある。これは基板ポリシングの際に使用する接着樹脂が基板表面に固着されているものである。第6図は、この汚れを持つ基板を従来の洗浄法で除去しようと試みた後の表面プロファイルを示している。洗浄法は、トリクレン中超音波洗浄(15分間)およびアセトン中超音波洗浄(15分間)であるが、洗浄前の突起箇所を完全に除去することは不可能であった。

これに対し、第7図は本発明に基づく洗浄法を当基板に施した場合の表面プロファイルを示しており、表面粗さは洗浄前の2 nm を維持しており、かつ短時間の洗浄で汚染箇所が完全に除去されていることがわかる。下記にこの場合の洗浄条件を示す。

- ・微粒子：二酸化ケイ素  $\text{SiO}_2$ 、粒径約7 nm
- ・洗浄溶液(溶質)：アセトン
- ・微粒子の全溶液に対する重量%：10重量%

。超音波洗浄時間：5分間

なお、超音波洗浄における高周波数は20～50kHzとするのが適当であり、本実施例では30kHzの高周波を用いている。

以上説明したように、本発明の洗浄方法により、従来の洗浄法で除去し得なかった汚染（例えば汚染物質の被洗浄物内部への拡散層等）を被洗浄物の表面粗さを変えることなく、かつ短時間に取り除くことが可能となった。

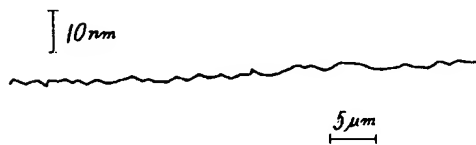
#### 4、図面の簡単な説明

第1図は鏡面ポリシングされた単結晶フェライト基板の表面プロフィールを示す図、第2図は同基板の化学エッチング処理後の表面プロフィールを示す図、第3図は~~第4図は70nm~~本発明の洗浄法におけるSiO<sub>2</sub>微粒子の平均粒径と洗浄後の表面粗さの関係を示す図、第4図はSiO<sub>2</sub>微粒子の平均粒径と表面除去速度の関係を示す図、第5図は従来の洗浄法と本発明の洗浄法による洗浄効果を示すもので、第5図は洗浄前の基板表面のプロフィールを示す図、第6図は従来法による洗浄後の基板表

面のプロフィールを示す図、第7図は本発明による洗浄後の基板表面のプロフィールを示す図である。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

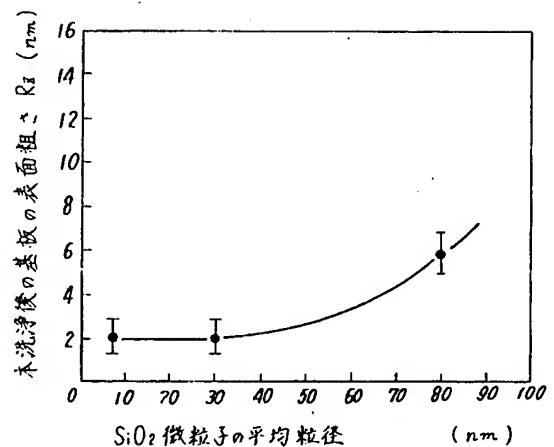
第 1 図



第 2 図

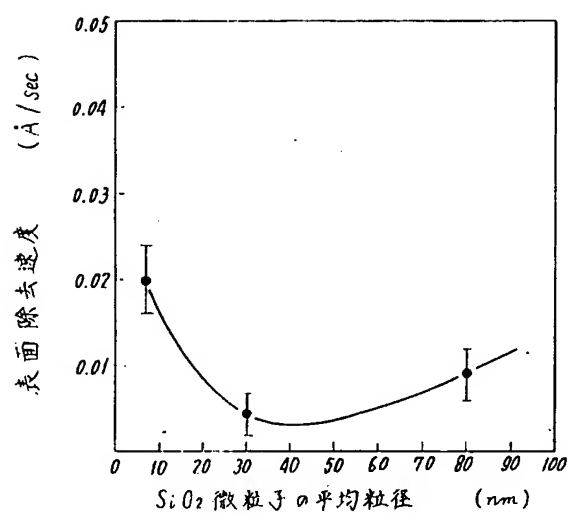


第 3 図



第 5 図

第 4 図



第 6 図



第 7 図

